

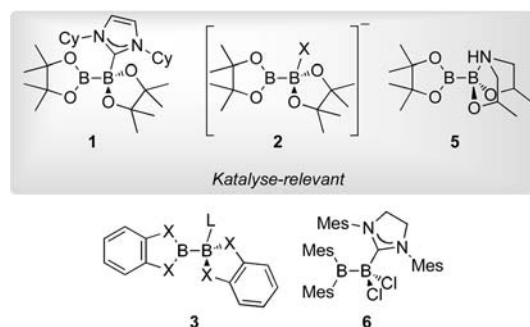
# Koordination von Phosphanen an 1,2-Dibrom-1,2-dimesityldiboran(4) – zwischen Halogenbrücken und Umlagerungsprozessen\*\*

Holger Braunschweig,\* Alexander Damme, Jose O. C. Jimenez-Halla, Thomas Kupfer und Krzysztof Radacki

Die moderne organische Chemie sowie die industrielle Produktion hochwertiger chemischer Substanzen sind eng mit der Entwicklung geeigneter Methoden zur gezielten Einführung verschiedenster funktioneller Gruppen in das organische Grundgerüst verbunden. Als besonders wertvoll hat sich in diesem Zusammenhang die Borylgruppe erwiesen, die eine verhältnismäßig einfache Zugänglichkeit mit einem einzigartigen Spektrum potenzieller Reaktivitätsmodi vereint. Unter den wichtigen Folgeprodukten finden sich z. B. Alkene, Alkohole und Ketone. Gleichmaßen bedeutsam ist zudem deren Verwendung in Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungen.

Einen Zugang zu borylsubstituierten Spezies bieten Salzeliminierungen, Hydroborierungen und Diborierungen. Besonders die Diborierung ungesättigter organischer Substrate erfährt zunehmend Interesse, da sie die gleichzeitige Generierung zweier reaktiver Zentren ausgehend von den kommerziell erhältlichen Diboranen(4)  $B_2cat_2$  (cat = Catecholato) and  $B_2pin_2$  (pin = Pinacolato) ermöglicht.<sup>[1]</sup> Ein entscheidender Nachteil dieser Herangehensweise ist jedoch, dass üblicherweise die Gegenwart eines Übergangsmetallkatalysators erforderlich ist. Die wenigen Ausnahmen beschränken sich auf hochreaktive Diborane(4) wie  $B_2Cl_4$ ,<sup>[2]</sup> für das 1954 erstmals dieses Reaktivitätsprinzip beobachtet werden konnte.<sup>[2a]</sup> Bei weitem dominierend sind aber katalytische Prozesse, weshalb der Entwicklung metallfreier katalytischer Prozesse besondere Bedeutung beikommt.

Hoveyda et al. erzielten mit der metallfreien, NHC-vermittelten (NHC = N-heterocyclisches Carben)  $\beta$ -Borylierung  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Ketone kürzlich erste Erfolge auf diesem Gebiet. Die exakte Zusammensetzung der katalytisch aktiven Spezies konnte zunächst nicht aufgeklärt werden, die Befunde deuteten aber auf die Beteiligung eines neutralen 1:1-Addukts aus NHC und  $B_2pin_2$  hin (**1**; Schema 1).<sup>[3]</sup> Detailliertere Informationen über den organischen Katalysator wurden aus zahlreichen Folgestudien erhalten. Diese ermöglichten die Entwicklung weiterer metallfreier Systeme auf Grundlage neutraler oder anionischer  $sp^2$ - $sp^3$ -Diborane,<sup>[4]</sup>



**Schema 1.** Bekannte  $sp^2$ - $sp^3$ -Diborane (Cy = Cyclohexyl; Mes = Mesityl).

die die Bedeutung dieser Spezies als Zwischenstufen bei Übergangsmetall-<sup>[5]</sup> und organokatalysierten<sup>[4]</sup> Borylierungen hervorheben. So wurde durch eingehende spektroskopische und theoretische Studien von Marder et al. die Existenz des neutralen NHC-Addukts **1** in Lösung und im Festkörper belegt.<sup>[6]</sup> Zudem gelang Kleeberg et al. kürzlich die Isolierung verwandter anionischer  $sp^2$ - $sp^3$ -Diborane  $B_2pin_2X^-$  (**2**;  $X^- = OMe^-$ ,  $OrBu^-$ ,  $4-tBu-C_6H_4O^-$ ,  $F^-$ ; Schema 1), die vielversprechend für die metallfreie Borylierung organischer Elektrophile sind.<sup>[7]</sup>

In Anbetracht dieser grundlegenden Entwicklungen ist es überraschend, dass einfache 1:1-Addukte von Diboranen(4) mit Lewis-Basen lange kaum Beachtung gefunden haben. Dementsprechend ist die Zahl vollständig charakterisierter  $sp^2$ - $sp^3$ -Diborane eher gering. Frühe Arbeiten von Marder und Norman widmeten sich der Reaktivität von  $B_2cat_2$  und  $B_2(1,2-S_2C_6H_4)$  gegen Stickstoff- und Phosphorbasen, wobei die Mono- und Bisaddukte  $B_2(1,2-E_2C_6H_4)L$  (**3**;  $E = O, S$ ;  $L = 4$ -Picolin,  $PMe_2Ph$ ,  $PEt_3$ ; Schema 1) bzw.  $B_2(1,2-E_2C_6H_4)L_2$  (**4**) isoliert werden konnten.<sup>[8]</sup> Ein intramolekularer Koordinationsmodus der Lewis-Base wurde später auch für das Pinacolato-Diisopropanolaminato-Diboran **5** (PDIPA-Diboran; Schema 1) nachgewiesen, das sich als wertvolles  $sp^2$ - $sp^3$ -Diboranreagens bei der Kupfer-katalysierten  $\beta$ -Borylierung  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Substrate herausstellte.<sup>[9]</sup>

Inklusive der kürzlich veröffentlichten Derivate **1** und **2** leiten sich alle bekannten  $sp^2$ - $sp^3$ -Diborane von Sauerstoff- oder Schwefel-substituierten Diboranen(4) ab. Im Rahmen unserer Arbeiten zur Synthese ungewöhnlicher niedrig koordinierter Borspezies beschäftigen wir uns mit dem Koordinationsverhalten der reaktiveren Halogen-substituierten Diborane(4)  $X_2B_2Mes_2$  ( $X = Cl, Br$ ). So konnten wir zeigen, dass die Koordination des NHC SIMes (1,3-Dimesitylimidazolin-2-yliden) an  $Cl_2B_2Mes_2$  mit einem Carben-induzierten Umlagerungsprozess unter Bildung des unsymmetrischen  $sp^2$ -

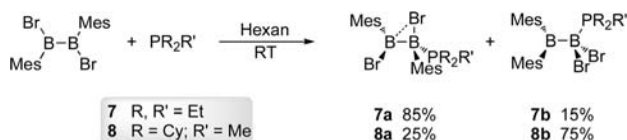
[\*] Prof. Dr. H. Braunschweig, Dipl.-Chem. A. Damme, Dr. J. O. C. Jimenez-Halla, Dr. T. Kupfer, Dr. K. Radacki  
Institut für Anorganische Chemie  
Julius-Maximilians-Universität Würzburg  
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)  
E-Mail: h.braunschweig@mail.uni-wuerzburg.de  
Homepage: <http://www-anorganik.chemie.uni-wuerzburg.de/Braunschweig/>

[\*\*] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201201673> zu finden.

sp<sup>3</sup>-Diborane **6** einhergeht.<sup>[10]</sup> Da derartige 1,2-Arylverschiebungen in der Diboranchemie ungewöhnlich und auf ein frühes Beispiel von Berndt et al. beschränkt sind,<sup>[11]</sup> wandten wir uns der Frage zu, inwieweit dieser Umlagerungsprozess von der Lewis-Base abhängig ist. Wie sich herausstellt, ist die Koordination einfacher Phosphane an das Lewis-acide Diboran(4) Br<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub> mit der Bildung zweier Konstitutionsisomere von Br<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>·(PR<sub>2</sub>R') (**7**: R, R' = Et; **8**: R = Cy, R' = Me) verbunden, deren relatives Verhältnis von der Größe der Lewis-Base abhängt. So liefert die Koordination von PEt<sub>3</sub> ein „normales“ 1:1-Addukt mit einer seltenen B-Br-B-Halogenbrücke, während der sterische Anspruch von PMeCy<sub>2</sub> eine 1,2-Arylverschiebung und die Bildung eines umgelagerten Strukturmotivs zu begünstigen scheint. Hier werden nun unsere Untersuchungen zusammen mit den Befunden der Kristallstrukturanalysen der Hauptisomere **7a** und **8b** diskutiert.

Die Reaktion von Br<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub> mit einem Äquivalent PEt<sub>3</sub> in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> verläuft bei Raumtemperatur spontan und quantitativ innerhalb weniger Sekunden.<sup>[12]</sup> Eine <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionsmischung belegt die vollständige Umwandlung der Startmaterialien in das Phosphan-Addukt Br<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>·(PEt<sub>3</sub>) (**7**), das als farbloser Feststoff in 76 % Ausbeute isoliert wird (Schema 2). Das Auftreten von

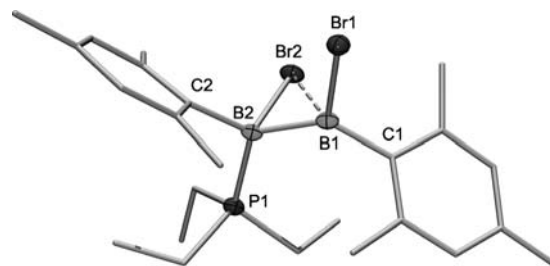


**Schema 2.** Synthese der sp<sup>2</sup>-sp<sup>3</sup>-Diborane **7** und **8**.

vier Signalen im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum von **7** (δ = 91.0, 58.1, –1.6, –7.9 ppm) sowie eines eher komplexen Aufspaltungsmusters im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum war anfangs überraschend, da dies nicht mit der Beobachtung eines einzelnen breiten <sup>31</sup>P-NMR-Signals (δ = 0.19 ppm) und der Bildung einer einzigen Spezies vereinbar zu sein schien. NMR-spektroskopische Studien bei variabler Temperatur (VT-NMR) in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zeigten jedoch, dass dieses <sup>31</sup>P-NMR-Signal unterhalb von –35 °C in zwei getrennte Signale aufspaltet (δ = –0.69 (**7a**), 0.15 ppm (**7b**); vgl. δ(RT) = 0.21 ppm (**7**)), was die Gegenwart zweier Konstitutionsisomere **7a** und **7b** in Lösung vermuten ließ. Dieser Befund ermöglicht eine eindeutige Zuordnung aller <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>11</sup>B-NMR-Signale zu den beiden Isomeren, während durch Integration der <sup>1</sup>H-NMR-Signale ein **7a/7b**-Verhältnis von 85:15 bestimmt werden kann. Das Isomerenverhältnis erweist sich zudem als temperaturunabhängig (–80 bis 70 °C), was a) eine gegenseitige Umwandlung zwischen **7a** und **7b** ausschließt und b) einen thermodynamisch kontrollierten Reaktionsverlauf andeutet. Erste Hinweise auf die Struktur der Isomere lieferten die <sup>11</sup>B-NMR-spektroskopischen Parameter: So liegen die hochfeldverschobenen <sup>11</sup>B-NMR-Signale bei δ = –1.6 (**7a**) und –7.9 ppm (**7b**) im typischen Bereich für vierfach-kohordinierte Borzentren, was die Bildung von Lewis-Säure-Lewis-Base-Addukten eindeutig belegt. Somit kann das Hauptiso-

mer **7a** als normales 1:1-Addukt aus Br<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub> und PEt<sub>3</sub> beschrieben werden, während die ausgeprägte Tieffeldverschiebung des zweiten <sup>11</sup>B-NMR-Signals (δ = 91.0 ppm) von **7b** die Gegenwart eines Umlagerungsprodukts vermuten lässt, dessen Entstehung auf eine Phosphan-induzierte 1,2-Wanderung eines Mesityl- und eines Bromidliganden zurückzuführen ist. Ein weiterer Strukturaspekt kann aus der chemischen Verschiebung des zweiten <sup>11</sup>B-NMR-Signals des Hauptprodukts **7a** abgeleitet werden (δ = 58.1 ppm): Dieses wird bei deutlich kleineren Frequenzen (δΔ = 28 ppm) als das von Br<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub> (δ = 86 ppm) gefunden, ein Indiz für eine erhöhte Elektronendichte am sp<sup>2</sup>-Borzentrum, verursacht durch eine zusätzliche Wechselwirkung.

Eine Kristallstrukturanalyse bestätigt die „normale“ Adduktstruktur des sp<sup>2</sup>-sp<sup>3</sup>-Diborane **7a** im Festkörper (Abbildung 1).<sup>[19]</sup> Die Analyse der Strukturparameter offenbart



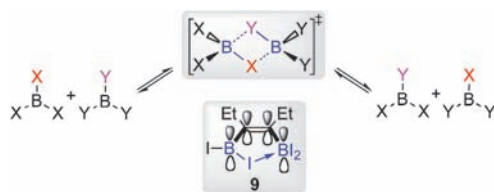
**Abbildung 1.** Molekülstruktur von **7a** im Festkörper (Schwingungsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). H-Atome sind nicht gezeigt.

einen erstaunlichen Koordinationsmodus für den Bromidliganden Br2, der eine verbrückende Position zwischen den Borzentren B1 und B2 einnimmt. Als Folge dieser Wechselwirkung werden die beiden Seiten von B1 (sp<sup>2</sup>) diastereotop. Demnach verläuft die Bildung von **7a** hoch stereoselektiv, wobei ausschließlich das Diastereomer mit beiden Mesitylgruppen in „trans“-Stellung zueinander entsteht. Das „cis“-Isomer wird zu keiner Zeit beobachtet, vermutlich wegen sterischer Abstoßung der Mesitylreste. Auch wenn die B1-Br2-Bindung in **7a** [2.437(2) Å] gegenüber den „normalen“ B1-Br1- [2.004(2) Å] und B2-Br2-Bindungen [2.178(2) Å] um 21.8 bzw. 11.8 % deutlich verlängert ist, belegt der ungewöhnlich spitze B1-B2-Br2-Winkel [76.55(12)°] eindeutig die Gegenwart einer dativen B1-Br2-Wechselwirkung. Die Erhöhung der Elektronendichte an B2 aufgrund der Koordination von PEt<sub>3</sub> resultiert in einer Verlängerung aller B-Br-Bindungen gegenüber denen der Diboran(4)-Vorstufe Br<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub> [1.928(4), 1.932(4) Å].<sup>[13]</sup> Zudem führt die Adduktbildung zu einer erhöhten Elektronendichte an Br2, was eine dative Wechselwirkung mit dem elektrophilen -B-(Mes)(Br)-Fragment erst ermöglicht. Diese wiederum ist vermutlich für die ungewöhnliche Hochfeldverschiebung des <sup>11</sup>B-NMR-Signals von B1 in Lösung verantwortlich.

Der Einfluss der Halogenbrücke spiegelt sich auch in den Geometrien von B1 und B2 wider, die deutlich von einer idealen trigonal-planaren (sp<sup>2</sup>-B1) bzw. tetraedrischen Anordnung (sp<sup>3</sup>-B2) abweichen. Dagegen erfährt der B-B-Abstand [1.711(3) Å; vgl. Br<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>: 1.673(6) Å]<sup>[13]</sup> nur eine

geringfügige Aufweitung um 4 pm, die somit deutlich kleiner ausfällt als für die verwandten NHC-sp<sup>2</sup>-sp<sup>3</sup>-Diborane **1** [1.743(2) Å]<sup>[6]</sup> und **6** [1.774(3) Å].<sup>[10]</sup>

Die Beobachtung einer dativen Wechselwirkung zwischen einem Halogen und einem sp<sup>2</sup>-Borzentrum in einem Diboran ist von besonderer Bedeutung im Hinblick auf die Chemie einfacher Bortrihalogenide. So ist seit langem bekannt, dass Mischungen nahezu aller Bortrihalogenide zu Halogenaustauschreaktionen mit rascher Gleichgewichtseinstellung neigen.<sup>[14]</sup> Obwohl die Kinetik dieser Prozesse sowohl theoretisch als auch spektroskopisch eingehend untersucht wurde, sind bislang kaum mechanistische Details bekannt.<sup>[15]</sup> Wahrscheinlich verläuft der Halogenaustausch über einen assoziativen Mechanismus unter Beteiligung eines Halogen-verbrückten, dimeren Vierzentren-Übergangszustands (Schema 3).



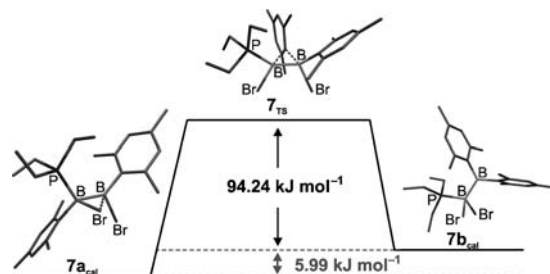
**Schema 3.** Halogenaustausch-Prozesse für Bortrihalogenide (oben) und dative B-I-Wechselwirkung in **9** (unten).

Eindeutige experimentelle Hinweise auf die Existenz derartiger Dimere sind jedoch auf einige wenige Matrixisolationsexperimente mit BF<sub>3</sub> in Krypton- und Argonmatrices bei 20 K beschränkt.<sup>[16]</sup> In der Tat konnten wir nur ein einziges Beispiel finden, bei dem eine vergleichbare dative B-Hal-Wechselwirkung nachzuweisen war.<sup>[17]</sup> Für *cis*-3,4-Bis(diiodoboryl)hex-3-en (**9**; Schema 3) spricht der relativ kleine B-I-Abstand [2.383(4) Å] klar für die Gegenwart einer dativen B-I-Wechselwirkung [vgl. sonstige B-I-Abstände in **9**: 2.107(4)–2.231(4) Å]. Die *cis*-Anordnung der Borylgruppen sowie die Konjugation der unbesetzten Bor-p<sub>z</sub>-Orbitale schaffen jedoch bereits die geometrischen Voraussetzungen für eine effektive B-I-Wechselwirkung, was für **7a** definitiv nicht der Fall ist. Aus diesem Grund kann dessen Bindungssituation als einzigartig betrachtet werden. Alle Versuche, die Zusammensetzung des zweiten Konstitutionsisomers **7b** weiter zu untermauern, scheiterten, da dieses sich nicht vom Reaktionsgemisch abtrennen ließ.

Der sterische Einfluss der Lewis-Base auf die Reaktivität und das relative Isomerenverhältnis wurde anschließend durch Umsetzung von Br<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub> mit PMeCy<sub>2</sub> untersucht. Die Reaktion verläuft quantitativ innerhalb weniger Sekunden unter Bildung des sp<sup>2</sup>-sp<sup>3</sup>-Diborans Br<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>·(PMeCy<sub>2</sub>) (**8**), das nach Aufarbeitung als farbloser Feststoff in 88 % Ausbeute erhalten wird.<sup>[12]</sup> Die NMR-spektroskopischen Parameter in Lösung lassen erneut auf die Gegenwart zweier Konstitutionsisomere **8a** und **8b** in einem 1:3-Verhältnis schließen, deren eindeutige Identifizierung problemlos auf Grundlage der chemischen Verschiebungen in den <sup>11</sup>B-NMR- (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>: **8a** δ = −0.4, 60.3 ppm; **8b** δ = −6.4, 95.5 ppm) und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>: **8a** δ = 1.45 ppm; **8b** δ = −4.76 ppm;

CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: **8a** δ = −1.97 ppm; **8b** δ = −4.35 ppm) möglich ist. Der größere sterische Anspruch von PMeCy<sub>2</sub> gegenüber dem von PEt<sub>3</sub> führt jedoch offensichtlich zur bevorzugten Bildung des 1,2-umgelagerten Isomers **8b**, was auf einen signifikanten Einfluss der Größe des Phosphans auf die Stärke der dativen B-Br-Wechselwirkung hinweist. Demnach wirkt der größere sterische Anspruch von PMeCy<sub>2</sub> einer effektiven B-Br-Wechselwirkung und somit der Stabilisierung einer „normalen“ Adduktstruktur (**8a**) entgegen, wodurch der Phosphan-induzierte Umlagerungsprozess begünstigt wird (**8b**).

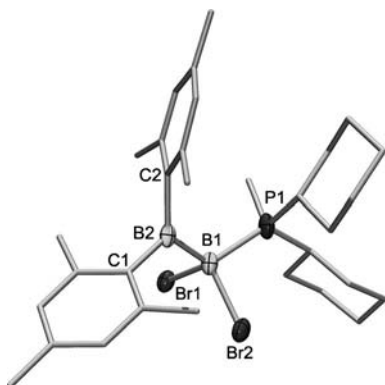
Die Ergebnisse von DFT-Rechnungen an **7** und **8** auf PBE-Niveau stützen diese Schlussfolgerungen vorbehaltlos.<sup>[18]</sup> In den Studien wurden jeweils beide Isomere **7a/7b** und **8a/8b** ohne Symmetriebeschränkungen berücksichtigt. In allen Fällen erweist sich die Adduktbildung als stark exotherm, ungeachtet der Natur der resultierenden Spezies (ΔE = −34.83 bis −63.14 kJ mol<sup>−1</sup>). Im Einklang mit dem Experiment begünstigt die Umsetzung mit PEt<sub>3</sub> die „normale“ Adduktstruktur **7a<sub>cal</sub>** um ca. 6 kJ mol<sup>−1</sup> gegenüber **7b<sub>cal</sub>** (Abbildung 2), während für PMeCy<sub>2</sub> das umgelagerte Isomer



**Abbildung 2.** Berechnete Parameter für die gegenseitige Umwandlung der Konstitutionsisomere **7a<sub>cal</sub>** und **7b<sub>cal</sub>** mit dem Übergangszustand **7<sub>TS</sub>**.

**8b<sub>cal</sub>** um 17 kJ mol<sup>−1</sup> energieärmer ist als **8a<sub>cal</sub>**. Es gelang auch, die Übergangszustände für die gegenseitige Umwandlung der Konstitutionsisomere **7a<sub>cal</sub>/7b<sub>cal</sub>** (Abbildung 2) und **8a<sub>cal</sub>/8b<sub>cal</sub>** zu lokalisieren. Demnach sind die Isomere jeweils durch sehr hohe Aktivierungsbarrieren voneinander getrennt (ΔE = 84.24–101.34 kJ mol<sup>−1</sup>), was sich mit den experimentellen Befunden deckt, dass derartige Isomerisierungsprozesse unter Standardbedingungen nicht zugänglich sind. Die Geometrien der Übergangszustände **7<sub>TS</sub>** und **8<sub>TS</sub>** lassen zudem vermuten, dass die Umlagerung über eine 1,2-Verschiebung eines Mesityliliganden verläuft.

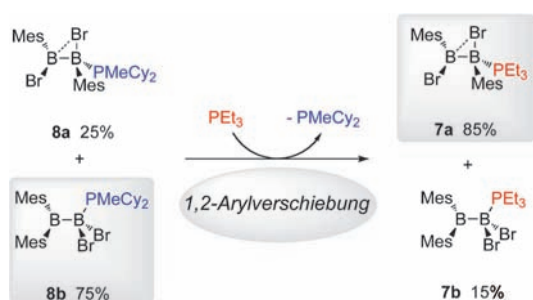
Mit der Bestimmung der Molekülstruktur von **8b** im Festkörper konnte die PMeCy<sub>2</sub>-induzierte Umlagerung endgültig bestätigt werden. Erneut war eine Isolierung und Strukturcharakterisierung nur für das Hauptisomer **8b** möglich (Abbildung 3).<sup>[19]</sup> Die meisten Strukturparameter werden durch die 1,2-Arylverschiebung kaum beeinflusst. So liegen die B-B- [1.749(3) Å], B-P- [1.988(2) Å] und B-C-Abstände [1.595(3) Å, 1.602(3) Å] in einem ähnlichen Bereich wie für das Isomer **7a** mit einer „normalen“ Adduktstruktur. Die Strukturunterschiede sind hingegen klar auf das Fehlen einer Halogenbrücke zurückzuführen. So zeigt **8b** gegenüber **7a** verkürzte B-Br-Bindungen [2.067(3), 2.053(2) Å; vgl. **7a**: B2-



**Abbildung 3.** Molekülstruktur von **8b** im Festkörper (Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). H-Atome sind nicht gezeigt.

Br2 2.178(2) Å; B2-Br1 2.437(2) Å] sowie eine reguläre trigonal-planare Umgebung um B2 ( $\Sigma B2 = 360.0^\circ$ ). Die Abweichungen von einer idealen tetraedrischen Koordinationssphäre um B1 sind indes mit dem erhöhten Raumbedarf von PMeCy<sub>2</sub> verbunden. Diese Befunde deuten darauf hin, dass vor allem der sterische Anspruch des Phosphanliganden entscheidend für den Reaktionsverlauf ist und großen Einfluss auf die Natur des Hauptprodukts nimmt.

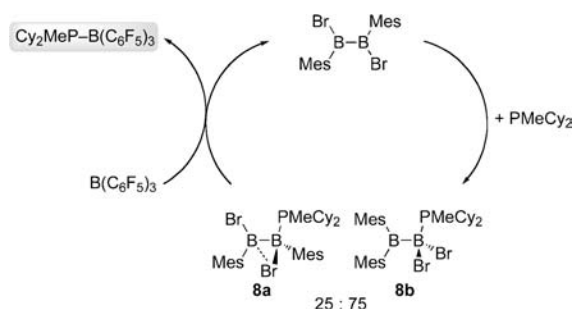
Das folgende Konkurrenzexperiment lässt die gleichen Schlussfolgerungen zu: Umsetzung von **8** als sein thermodynamisch bestimmtes Isomergemisch (**8a/8b** = 1:3) mit dem kleineren und stärker Lewis-basischen PEt<sub>3</sub> führt zum spontanen Austausch der Lewis-Base unter Bildung des sp<sup>2</sup>-sp<sup>3</sup>-Diborans **7**, was durch die charakteristischen Signale von **7** und freiem PMeCy<sub>2</sub> im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung belegt wird (Schema 4). Das anfängliche Isomerenverhältnis von 1:3 wird jedoch nicht beibehalten, sondern es



**Schema 4.** Ligandaustauschreaktion und Umlagerung von **8** durch Umsetzung mit PEt<sub>3</sub>.

stellt sich umgehend das weiter oben beschriebene thermodynamisch kontrollierte Verhältnis von 85:15 für **7a** und **7b** ein.

Im nächsten Schritt versuchten wir, den Phosphanliganden in **8b** abzuspalten und so das unsymmetrische Diboran(4) Mes<sub>2</sub>B-BBr<sub>2</sub> zugänglich zu machen. Hierzu wurde **8** in Lösung generiert und anschließend mit B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> umgesetzt, was umgehend zur quantitativen Bildung des Phosphan-Boran-Addukts Cy<sub>2</sub>MeP-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> führte (Schema 5). Die NMR-



**Schema 5.** Abspaltung von PMeCy<sub>2</sub> in **8** durch Umsetzung mit B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>.

spektroskopische Untersuchung der Reaktionsmischung lieferte jedoch keinerlei Hinweise auf die Entstehung von Mes<sub>2</sub>B-BBr<sub>2</sub>; stattdessen wurde lediglich die saubere Rückbildung der Diboran(4)-Ausgangsverbindung Br<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub> beobachtet. Offensichtlich ist die elektronische Stabilisierung von Mes<sub>2</sub>B-BBr<sub>2</sub> durch eine Lewis-Base (Phosphan, NHC) notwendig, um seine Umlagerung effektiv zu unterdrücken. Wir untersuchten auch die Möglichkeit eines thermischen Gleichgewichts zwischen Br<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub> und seinem potenziellen Konstitutionsisomer in Abwesenheit einer Lewis-Base; es gelang jedoch nicht, freies Mes<sub>2</sub>B-BBr<sub>2</sub> im Rahmen eingehender VT-NMR-Studien an Br<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub> zu detektieren. Somit scheint ein Mechanismus für die Bildung von **7b** und **8b**, der einer Sequenz aus Umlagerung von Br<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub> und nachfolgender Koordination der Lewis-Base folgt, keine große Rolle zu spielen.

Wir konnten hier zeigen, dass die Koordination einfacher Phosphane (PEt<sub>3</sub>, PMeCy<sub>2</sub>) an das elektrophile Diboran(4) Br<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub> zu zwei Arten von sp<sup>2</sup>-sp<sup>3</sup>-Diborane führt, deren Verhältnis stark von der Größe der Lewis-Base abhängt. So liefert die Umsetzung mit dem sterisch anspruchsvollen PMeCy<sub>2</sub> **8b** als Hauptprodukt, das durch eine Phosphan-induzierte 1,2-Umlagerung gebildet wird. Dagegen ist für das kleinere PEt<sub>3</sub> die „normale“ Adduktstruktur **7a** klar bevorzugt. Ein besonderes Strukturmerkmal der Molekülstruktur von **7a** ist eine B-Br-B-Brücke und damit verbunden eine dative B-Hal-Wechselwirkung zum sp<sup>2</sup>-Borzentrum. Derartige Wechselwirkungen sind vor allem im Hinblick auf die Chemie einfacher Bortrihalogenide von Interesse, da eindeutige Hinweise auf deren Existenz bislang auf nur wenige Studien beschränkt sind. Theoretische Untersuchungen zu dieser Reaktivität sind in Einklang mit den experimentellen Befunden und belegen, dass die Adduktbildung in allen Fällen exotherm und eine gegenseitige Umwandlung der Konstitutionsisomere wegen sehr hoher Aktivierungsbarrieren unwahrscheinlich ist.

Eingegangen am 1. März 2012  
Online veröffentlicht am 10. Mai 2012

**Stichwörter:** Bor · Brückenliganden · Halogene · Phosphane · Umlagerungen



- [1] a) T. Ishiyama, N. Matsuda, N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11018; b) T. Ishiyama, N. Matsuda, M. Murata, F. Ozawa, A. Suzuki, N. Miyaura, *Organometallics* **1996**, *15*, 713; c) G. J. Irvine, M. J. G. Lesley, T. B. Marder, N. C. Norman, C. R. Rice, E. G. Robins, W. R. Roper, G. R. Whittell, L. J. Wright, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2685; d) T. B. Marder, N. C. Norman, *Top. Catal.* **1998**, *5*, 63; e) T. Ishiyama, N. Miyaura, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *611*, 392; f) H. Braunschweig, M. Colling, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 1; g) H. Braunschweig, T. Kupfer, M. Lutz, K. Radacki, F. Seeler, R. Sigritz, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8217; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8048.
- [2] a) G. Urry, J. Kerrigan, T. D. Parsons, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 5299; b) W. Siebert, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 1179.
- [3] K.-s. Lee, A. R. Zhugralin, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7253.
- [4] a) F. Mo, Y. Jiang, D. Qiu, Y. Zhang, J. Yang, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1890; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1846; b) A. Bonet, H. Gulyás, E. Fernández, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5256; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5130; c) A. Bonet, C. Pubill-Ulldemolins, C. Bo, H. Gulyás, E. Fernández, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7296; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7158; d) C. Pubill-Ulldemolins, A. Bonet, C. Bo, H. Gulyás, E. Fernández, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1121; e) H. Li, L. Wang, Y. Zhang, J. Wang, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2997; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2943.
- [5] a) H. Ito, H. Yamanaka, J. Tateiwa, A. Hosomi, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 6821; b) K. Takahashi, T. Ishiyama, N. Miyaura, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *625*, 47; c) K. Takahashi, T. Ishiyama, N. Miyaura, *Chem. Lett.* **2000**, 982; d) J. E. Lee, J. Yun, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 151; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 145; e) J. E. Lee, J. Kwon, J. Yun, *Chem. Commun.* **2008**, 733; f) H.-S. Sim, X. Feng, J. Yun, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1939.
- [6] C. Kleeberg, A. G. Crawford, A. S. Batsanov, P. Hodgkinson, D. C. Apperley, M. S. Cheung, Z. Lin, T. B. Marder, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 785.
- [7] C. Kleeberg, *IMEBoron XIV Conference 2011*, Niagara Falls, Canada.
- [8] a) W. Haubold, J. Hrebicek, G. Sawitzki, *Z. Naturforsch. B* **1984**, *39*, 1027; b) P. Nguyen, C. Dai, N. J. Taylor, W. P. Power, T. B. Marder, N. L. Pickett, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4290; c) W. Clegg, C. Dai, F. J. Lawlor, T. B. Marder, P. Nguyen, N. C. Norman, N. L. Pickett, W. P. Power, A. J. Scott, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 83; d) W. J. Grigsby, P. P. Power, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 368.
- [9] M. Gao, S. B. Thorpe, C. Kleeberg, C. Slebodnick, T. B. Marder, W. L. Santos, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 3997.
- [10] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, T. Kupfer, K. Radacki, K. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19044.
- [11] A. Höfner, B. Ziegler, R. Hunold, P. Willershausen, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 580; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 594.
- [12] Detaillierte Informationen zu den Experimenten siehe Hintergrundinformationen.
- [13] H. Hommer, J. Knizek, H. Nöth, W. Ponikvar, H. Schwenk-Kircher, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1519.
- [14] a) M. F. Lappert, *Chem. Rev.* **1956**, *56*, 959; b) J. C. Lockhart, *Chem. Rev.* **1965**, *65*, 131; c) K. Moedritzer, *Adv. Organomet. Chem.* **1968**, *6*, 171; d) N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Butterworth-Heinemann, Oxford, **1997**.
- [15] a) L. H. Long, D. Dollimore, *J. Chem. Soc.* **1954**, 4457; b) J. Goubeau, D. E. Richter, H. J. Becher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, *278*, 12; c) L. P. Lindeman, M. K. Wilson, *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 242; d) R. F. Porter, D. R. Bidinosti, K. R. Watterson, *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 2104; e) T. D. Coyle, F. G. A. Stone, *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 1892; f) P. N. Gates, E. F. Mooney, D. C. Smith, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3511; g) M. F. Lappert, M. R. Litgow, J. B. Pedley, T. R. Spalding, H. Nöth, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 383; h) M. F. Lappert, M. R. Litgow, J. B. Pedley, A. Tweedale, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 2426; i) P. D. W. Boyd, M. J. Taylor, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *193*, 1.
- [16] J. M. Bassler, P. L. Timms, J. L. Margrave, *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 2704.
- [17] Y. Nie, H. Pritzkow, S. Schwiegk, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1630.
- [18] Details zu den Rechnungen siehe Hintergrundinformationen.
- [19] CCDC 869358 (**7a**) und 869359 (**8b**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.